

レーザー照射による超電導材料の合成に成功 ——高性能超電導化合物の実用化に道をひらく——

電気抵抗ゼロで大電流が流せる超電導現象は、エネルギー、輸送、医療、情報など広い分野における新技術の推進に重要で、優れた性能をもつ超電導材料の開発が重要な研究課題となっている。しかし、特性の優れた超電導体は多くが硬くもろい化合物で、直接加工することは不可能である。化合物系材料の中では、今までに Nb_3Sn （ニオブ3スズ）と V_3Ga （バナジウム3ガリウム）だけが、当研究所で開発した拡散反応法によって、線材化されている。一方これらよりさらに優れた超電導特性をもつ化合物として Nb_3Ga 、 Nb_3Al 、 $PbMo_6S_8$ （鉛モリブデン6硫黄8）などが知られている。これらは30～50テスラの臨界磁界をもち、その実用化は、強磁界発生を必要とする応用面から要望され、世界各国で開発が競われている。

当研究所では、このような高性能超電導化合物の線材化技術として、レーザービーム照射を利用した新合成技術の世界に先がけて開発した。この方法で Nb_3Ga 化合物の合成を行う場合は、まず、NbテープにGaを連続的に溶融メッキ・熱処理して、Gaに富む中間的な化合物層を両面に形成させた素材を作る。つぎに図に示すように、この素材表面に1KW前後の炭酸ガスレーザーを照射しながら素材を移動させると、テープ両面に超電導特性の優れた Nb_3Ga 層が形成される。この方法は、レーザー照射で局部的に超高温（～2000℃）に急加

熱されさらに急冷されるために、微細結晶組織で特性の優れた化合物ができること、素材を高速移動させながら連続照射するため長尺化が容易であることなどの利点をもつ。 Nb_3Ga は19.7K（-253.5℃）の高い臨界温度を有し、その臨界磁界は30テスラを超えるので、長尺化したもので超電導マグネットを作製すれば、超電導磁界発生記録を大幅に更新することが可能になると予想される。

この方法は、超電導とレーザーという2つの先端技術を組合せた極めて先駆的なもので、この成果は、従来線材化が困難であった高性能超電導化合物を実用化する新しい道をひらいたものとして高く評価されている。なお、本研究は科学技術振興調整費により行われた。

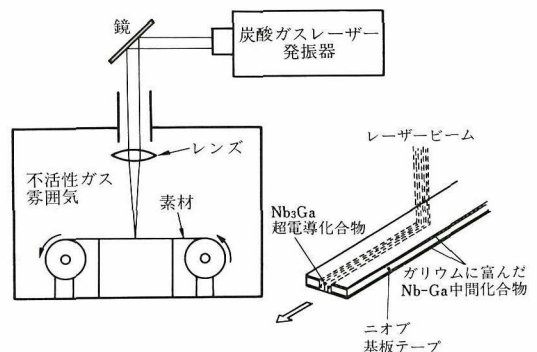


図 レーザー照射法の概念図

合金系超電導材料における圧力効果

—超電導臨界温度の著しい上昇を発見—

高圧下での超電導に関する研究は、これまで主として超電導機構の理解など、基礎的興味から進められてきた。しかしこの10年来、新物質の開発が材料研究の大きな流れとなりつつあり、それにとりもなって超電導材料に関しても高圧を利用して、新しい超電導機構の探索や、高い臨界温度を得るための研究が行われている。たとえば、有機系超電導体における相の不安定性を圧力で抑えることにより超電導を出現させた実験は、その後の常圧有機超電導体を引き出すきっかけとなった。また当研究所では、極低温で黒リンに超高压を加えることにより、元素としては最高の11 K (約-262°C) の超電導臨界温度 (T_c) を得ることができた。

ところでIVa (Ti(チタン), Zr(ジルコニウム)など), Va (V, Nbなど) 族元素からなる二元 bcc 合金は、実用超電導線材として重要であり、とくに Nb-Ti 合金は磁気浮上列車, 粒子加速器, NMR-CT (医療用断層診断装置) などに広く使用されている。そしてこれらの合金に関しては、以前から多くの開発研究が行われているが、その基礎的物性はあまり知られていない。

そこで当研究所では、Nb-Ti, Nb-Zr, V-Ti 系各 bcc 合金の T_c の圧力依存性について研究を行った。その結果、Nb-Zr 系合金が加圧下で16.5 K の、合金系では最高で、化合物系超電導材料に匹敵する高い T_c を示すことが明らかとなった。

これらの合金は、Va 族元素が20~100 原子%の濃度範囲で準安定な bcc 相がアーク溶解で得られる。今回の研究で、いずれの濃度においても T_c は圧力と共に増加するが、その上昇率はVa 族元素濃度の減少につれて大きくなり、また、40原子%以下ではほぼ一定となることがわかった。図にこれらの3種の bcc 合金の T_c の圧力依存性を示す。合金の組成はいずれも Va 族元素を40原子%程度含むものである。 T_c は圧力の増加につれて、ほぼ直線的に上昇し、とくに Nb-Zr 系および V-Ti 系合金で上昇が著しい。最高圧まで加圧後、圧力を下げると T_c は可逆的に元の値に戻る。これは準安定な bcc 相が加圧下で構造変態することなく保たれている

ためである。したがって、これらの異常に大きな T_c の上昇は、高圧によって生ずる格子定数の減少のみが要因となっていることが推測される。しかし、この加圧による T_c 上昇にも限界があるらしい。このことは Nb-Zr 系で見ると、高圧側で T_c の圧力依存性が次第に小さくなっていることから推測される。そしてこの異常な T_c 上昇も、圧力が30 GPa (30万気圧) を超えると飽和に達するものと予想される。

本研究の対象である3種の合金の T_c はいずれも圧力とともに上昇するが、その上昇率は Nb-Zr, V-Ti, Nb-Ti の順に小さくなっている。すなわち周期律表で段違いの位置にある元素間の合金である Nb-Ti で、これら合金系の中ではもっとも小さな値となるのが特徴的である。このような圧力による T_c の上昇は外殻電子数が5未満のd-遷移金属の一般的な振舞いである。

本研究の結果は、新材料開発にとって極めて示唆に富むものである。すなわち、格子定数の小さな合金の作製や高圧状態と同等な内部圧のかかる試料の作製が可能ならば、高い T_c を持つ物質が得られる可能性がある。今後このような指針に沿った材料研究により、新しい高臨界温度超電導材料の開発が期待される。

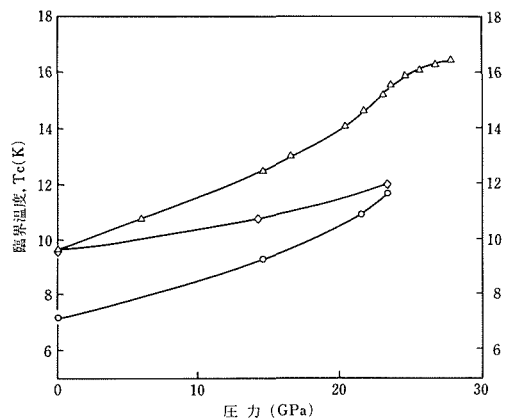


図 3種の二元bcc合金の T_c の圧力依存性

- △ Nb₃₈ Zr₆₂
- V₄₃ Ti₅₇
- ◇ Nb₄₀ Ti₆₀

亜鉛蒸気拡散浸透法による銅基形状記憶合金の製造

実用化されている形状記憶合金は、冷間加工性に問題があり、薄板、細線および複雑な形状の製品を作るためには、中間焼鈍やきざりなど多くの工程が必要となる。

本法は亜鉛を含む銅基形状記憶合金について、この問題を解決するために開発されたものである。

Cu-Al 2元合金などの加工性の良いもので、最終製品に近い形状まで加工する。これをZn蒸発源となる純ZnまたはZn合金とともに、同一密閉容器に入れ、別々の温度に加熱する。加熱により蒸発したZnは容器内を満ち、製品の表面で吸収され、内部に拡散浸透し、Cu-Zn-Alなどの形状記憶合金が得られる。この方法では、蒸発源と製品の加熱温度を制御することにより、製品中のZn量を正確に調節することが可能で、合金の形状回復温度を希望する値にすることができる。

(機能材料研究部)

強加工が容易な鉄-コバルト合金のモーターなどへの応用

磁場をかけると磁化し、取り除くと磁性を失う軟磁性材料の中で、FeとCoがほぼ同量の合金は、最大の飽和磁化を示す。しかし、加工が難しく、強度の点にも問題がある。近年、機械部品の軽量化の観点からこの合金は発電機や電動機の部品に使用されるようになり、加工性と機械的性質の改善が望まれている。

当研究所では、この合金に対するバナジウム(V)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)など多くの元素の影響を詳細に検討した。その結果、時効により Co_3X ($X=V, Cr, Mo$ など)を析出させると、加工性が

かなり向上することが分かった。また、添加元素、加工法及び熱処理を適宜選ぶことにより、加工性が優れ、しかも 100kgf/mm^2 以上の耐力が得られることが明らかとなった。

この研究によりFe-Co磁性合金の新しい応用面がさらに開けるものと期待される。

(機能材料研究部)

オーステナイトステンレス鋼のクリープ過程に生じる硫黄の粒界偏析

オーステナイトステンレス鋼のクリープ変形過程に、空孔や微小き裂が粒界に沿って発生し成長する。また、鋼中に微量含まれる硫黄(S)は、クリープ特性に悪い影響を与えるものと考えられている。

当研究所では、上記鋼のクリープ過程のSの挙動を調べるとともに、粒界に生ずる空孔や微小き裂とSの関係を明らかにする研究を行っている。種々の段階のクリープ変形中に試験を中断して取り出した試験片を、電解法で水素を含ませもろくした後、超高真空のオージェ分光分析器中で低温破壊した。そして得られた粒界破面に偏析したSを定量分析した。また、クリープ中断試験片中に存在する空孔の量とクリープ時間の関係の結果から、Sの粒界偏析量と空孔密度は、クリープ時間とともに増加し、急激な変形が生じる第3次クリープ過程で急増する傾向が見られた。すなわちSの粒界偏析と空孔密度は密接な関係があるものと推定される。(材料強さ研究部)

靱性の優れた微細結晶粒モリブデン

Moは高温材料として優れた性能を有しているが、再結晶により粗粒となり、著しく脆化する欠点がある。

当研究所では、この問題を解決

するための研究を行っているが、Mo中に微細な酸化ジルコニウム(ZrO_2)を分散させ焼結することにより、靱性の優れたものを得ることができた。 ZrO_2 を適量配合し焼結したMoは、 $2\sim 3\mu\text{m}$ の結晶粒で、抗折力が 150kgf/mm^2 程度となり、酸化物を含まない焼結Moおよび他の酸化物粒子を分散させ焼結したMoに比べ、抗折力、抗折試験時の変形量ともに飛躍的に向上する。 ZrO_2 の分散によりMoが強靱になるのは、焼結後の再結晶組織が著しく微細なこと、Moと ZrO_2 の接合性が良いことなどが主な原因と考えられるが、 ZrO_2 のマルテンサイト変態が関与することを示唆する結果も得られており、強靱化の機構についてさらに検討している。

(粉体技術研究部)

ナトリウム腐食における下流効果

高速増殖炉は、現用の軽水炉に比べ、燃料ウランの有効利用の点で極めて優れ、将来の原子炉としてその実現が強く望まれている。

この炉においては、熱媒体としてナトリウム(Na)を使用するが、高温Naによる燃料被覆管の腐食挙動の解明が重要課題の一つに挙げられている。

当研究所では、各種の金属材料について高温、高流速のNa環境下で腐食と材料の組成、組織、Naの温度、流速及び酸素量などとの関係を定量的に調べてその機構を明らかにしている。その結果Na試験装置の最高温度部における下流効果(下流側ほど腐食が少なくなる現象)が著しいことを認めた。40cmにわたって配置した試験片について下流側では上流側に比べて腐食速度が約1/2になるが、Naの総流量及び酸素量の実測値をもとにした計算から、これは上流側で生成した腐食生成物が下流側に沈着して腐食を抑制することによるものであることが明らかになった。(原子炉材料研究部)

昭和60年度金属材料技術研究所研究発表会

金属材料技術研究所では、研究活動をより広く理解していただくために、毎年研究発表会を開催しております。本年度は極限環境下で用いられる超耐熱材料に関する研究成果を中心に下記の題目について発表いたします。関係各位の多数の御来聴を得たく、御案内申し上げます。(聴講自由)

日 時：昭和60年11月6日(水) 13:30～16:40

会 場：金属材料技術研究所 大会議室 東京都目黒区中目黒2-3-12 電話 03-719-2271(代)
(東横線・地下鉄日比谷線 中目黒駅下車徒歩10分)

❖ プ ロ グ ラ ム ❖

13:30～13:40 あいさつ

所 長 中 川 龍 一

13:40～15:00

(座長 構造制御研究部長 新 居 和 嘉)

1. 金材技研における超耐熱合金の研究開発

エネルギー機器材料研究グループ総合研究官 山 崎 道 夫

当研究所では、創立時から超耐熱合金に関する研究に力を入れて来た。まず、BとCの高いNi基鑄造合金の開発等が行われ、また、高温ガス炉用の超耐熱合金の評価研究が国家プロジェクトとして行われた。その後、Ni基合金の合金設計法が開発され、これがムーンライト計画の高効率ガスタービン及び次世代制度における合金開発プロジェクトに応用された。本報告では、これら一連の流れを概観し、特にムーンライト計画の成果について述べる。

2. 耐熱耐食性表面処理とその特性

エネルギー機器材料研究グループ第5研究グループリーダー 武 井 厚

最近、耐熱合金の使用環境は温度、環境ともに過酷になりつつあるため、耐熱性を目的とした表面処理の開発が望まれている。本報告では、主として高効率ガスタービンプレード用表面処理として、高温耐食性を目的とした物理蒸着(PVD)と拡散浸透処理を組み合わせさせたY-Al、Y-Cr複合被覆と、耐熱断熱性を目的としたプラズマ溶射による多層被覆について述べる。

15:00～15:20 休 憩

15:20～16:40

(座長 溶接研究部長 中 村 治 方)

3. 粒界制御によるモリブデンの脆性改善と実用化

原子炉材料研究部長 岡 田 雅 年

モリブデンは超LSI基板、高出力レーザ用反射板、核融合第一壁などの新しい用途が目ざされている高融点金属である。当研究所では、モリブデンの欠点である粒界脆化を抑制する研究を進めてきたが、延性を有する画期的なモリブデン巨大単結晶の製造に成功した。本報告では、その製造法、機械的性質、今後期待される用途について紹介する。また、多結晶及び単結晶モリブデンの溶接性、中性子照射特性、さらに本単結晶製造法のタングステンへの応用について述べる。

4. 金属へのセラミックスの接合・被覆

原子炉材料研究部第2研究室長 福 富 勝 夫

近年、原子力、宇宙など先端産業の発展にともない優れた耐熱、耐摩耗性等を有する金属-セラミックス複合化材料の開発が重要な課題となっている。本報告では、金属-セラミックス接合体の密着性を支配する界面組成や構造の制御技術、核融合炉の炉壁用に開発したセラミックス被覆材料及び被覆技術など、当研究所における最近の研究成果を紹介する。

◆ 短 信 ◆

● 海外出張

太刀川恭治 筑波支所長

1985年度国際低温材料会議に出席及び新超電導材料の作製に関する情報交換のため、昭和60年8

月11日から昭和60年8月21日までアメリカへ出張した。

長井 寿 極低温機器材料研究グループ主任研究官

1985年度国際低温材料会議に出席のため、昭和60年8月11日から昭和60年8月18日までアメリカへ出張した。

通巻 第321号

編集兼発行人 越 川 隆 光
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東京 都 新宿 区 信 濃 町 1 2

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)